

综述与评论

便携式拉曼光谱仪的应用研究现状及展望

邵晟宇* 张琳 曹丙庆 温红宇 郭腾霄 穆宁 张根伟

(防化研究院 北京 102205)

摘要 便携式拉曼光谱仪正成为一种现场快速、非接触、无损检测的重要工具,它可以直接确认爆炸物和化学危险物质,特别是对于液体样品的检测具有明显的优势。本文介绍了拉曼光谱检测技术的基本原理及特点,追踪了国内外主流便携式拉曼光谱仪的研究现状,针对表面增强拉曼光谱仪的应用趋势作了详细阐述和分析,最后展望了便携式拉曼光谱仪的研究发展方向。

关键词 拉曼光谱;便携式拉曼光谱仪;表面增强拉曼

中图分类号 TH744.1

Present Situation and Prospect of Application Research on Portable Raman Spectroscopy Scanner

Shao Shengyu, Zhang Lin, Cao Bingqing, Wen Hongyu, Guo Tengxiao, Mu Ning, Zhang Genwei
(Institute of Chemical Defense Beijing 102205)

Abstract The portable raman spectroscopy scanner is a becoming an increasingly important instrument for rapid untouched and scatheless detection filed,it is currently being used for the identification of explosives and other hazardous chemicals,especially takes on the obvious advantage for detecting liquid sample.This paper introduces the basic principle and characteristics of raman spectroscopy analytical technology, describes the present research situation of domestic and foreign portable raman spectroscopy scanner , then comprehensively introduces and analyses the future application of surface enhanced raman spectroscopy scanner , in the end ,the future research development of portable raman spectroscopy scanner is forecasted.

Key words Raman spectroscopy;Portable raman spectroscopy scanner;Surface enhanced raman spectroscopy

国土防御需要在线确认大量的未知化学物品,目前针对现场不明密封性固体、液体样品和水中有毒有害物质的快速检测技术和手段仍处于空白。作为一种光散射检测技术,拉曼光谱可以穿过透明或半透明包装材料,非接触、无损地直接检测分析样品,特别是由于水的拉曼散射光谱极弱,对其它物质的散射影响也甚微,拉曼光谱在环境水体检测中更具有得天独厚的优势。传统实验室用的拉曼光谱分析仪具有高灵敏度、高分辨率、宽光谱范围的特点,同时为保证仪器的优良性能,一般都配置多个激光器和光栅并装配显微镜、共聚焦、成像系统等多种附件。因此,这类仪器体积庞大,进样过程复杂,分析时间较长,不适合现场快速检测。便携式拉曼光谱仪能够现场检测不明密封液态或固态潜在危险化学品,在得到实验室分析结果确认之前即可快速获取物质基本信息,既保证操作的安全性,又实现快速准确的鉴别,因此便携式拉曼光谱仪成为一种应对化生恐怖攻击、危险物资处理和执行突发性应急监测

任务的重要工具,并具有广阔的应用前景^[1-6]。

1 国外便携式拉曼光谱仪现状

70年代以后,随着高灵敏性的CCD检测系统、体积小且功率大的二极管激光光源、信号过滤整合的光纤探头、微弱信号检测、嵌入式设计应用等技术的出现和提升,极大地推动了小型化、智能化、信息化便携式拉曼光谱仪的迅速发展。

虽然常规拉曼检测灵敏度相对较低,但是凭借非接触和无损性的特点使其在刑侦、安检和军事侦察领域占有一席之地。目前,国外研制和生产的便携式拉曼光谱仪凭借其优良的性能在中国市场占有垄断性的地位,主要厂商有BWTEK公司、GE公司、Ahura公司、Smiths Detection公司、DeltaNu公司、Inphotonics公司等。

美国BWTEK公司研制的便携式拉曼光谱仪ChemRam具有重量轻、体积小、移动方便、分辨率高、检测范围广等特点,其标准配置数据库有2704

收稿日期 2012-06-28

作者简介 邵晟宇(1980-)男,硕士,工程师,主要研究方向为化学检测仪器仪表技术

种图谱,用户根据需要可扩充至超过6000种,数据库图谱数越多,探测结果越准确,使用范围也越广泛。ChemRam主机上集成嵌入式电脑系统,利用专门开发的软件EVIDTM实时显示拉曼光谱图,快速、准确地检测出各种有毒有害物质。ChemRam采用光学纤维连接探头,允许操作人员及检测仪器在测量时远离样品,同时光学纤维探头在点触样品时比一体化仪器更轻便,采样方式比较灵活、易于稳定,更适用于现场检测。ChemRam还可利用便携拉曼表面增强阅读器实现液体样品的痕量测量。

美国GE公司的便携式拉曼光谱仪StreetLab Mobile是根据美国国防部要求定做的,采用手持式设计,内置探头可无障碍透过玻璃、塑料、透明甚至半透明材料实时探测,可检测丸状、膏状、粉末状固体和晶体,液体和固液混合物。软件操作界面简洁大方、易于掌握,数据库经过汉化后,更方便非专业用户操作使用。StreetLab Mobile突出优势是利用表面增强拉曼光谱示踪技术实现对常见生物毒素的分析和鉴别。

美国Ahura公司研制的FirstDefender便携式拉曼光谱仪,适合手持直接检测试管内的液体和固体粉末样品,还能够透过包装袋直接测试内容物。FirstDefender的软件操作界面简单明了,软件全部汉化,非专业人员可以根据界面的汉字进行测试操作,数据库也全部汉化,这样对于非专业人员要容易很多。FirstDefender已通过美国MIL-STD 810F标准,具有良好的环境适应性。

英国Smiths Detection公司的便携式拉曼光谱鉴定仪Responder RCI利用拉曼光谱的“分子指纹”技术可快速侦别未知的固体、液体和粉末物质。Responder RCI具有内置式、照射式和接触式三种采样方式,操作人员根据现场事故情况具体判断,针对样品不同状态采取不同的采样方式。

美国DeltaNu公司便携式拉曼光谱仪Reporter可以在现场对包括爆炸物、毒品、白色粉末在内的不明化学物质进行鉴定,体积最小,重量最轻,响应时间也较短。但是这款仪器光谱检测范围较窄,灵敏度偏低。

美国Inphotonics公司利用分辨率为 4cm^{-1} 的全谱便携式拉曼光谱仪RS2000研究证明拉曼光谱检测技术适合快速和可靠地确认未知物,并且提供有价值的参考数据。同时在此基础上开发了一款更加小型的仪器InPhotonicsTM,分辨率较低为 6cm^{-1} ,光谱检测范围为 $250 \sim 1800\text{cm}^{-1}$,可以完成未知物

的检测。美军能够对化学和生物战剂做出快速响应,各种便携式分析检测装备应用于军事任务中,其中就包括InPhotonicsTM手持拉曼光谱仪。



(1) - ChemRam



(2) - StreetLab Mobile



(3) - First Defender



(4) - Responder RCI



(5) - Reporter



(6) - InPhotonicsTM

图1 国外研制的便携式拉曼光谱仪

表1详细列出了四款便携式拉曼光谱仪的基本性能参数。

2 国内便携式拉曼光谱仪现状

拉曼光谱分析技术在我国是一个有待发展的高新技术,专业研制生产拉曼光谱仪的机构厂家很少,主要集中在科研机构和院校。便携式拉曼光谱仪的研制多数以教学和科研为主,如浙江大学光电与仪器系、苏州大学信息光学研究所、厦门大学固体物理表面研究所等。另外还有很多光学和分析仪器公司生产和销售分立的光谱仪组件或分光系统,如北京

表1 国外便携式拉曼光谱仪性能比较

仪器型号	ChemRam	StreetLab Mobile	FirstDefender	ReporteR
厂家	美国BWTEK公司	美国GE公司	美国Ahura公司	美国Deltanu公司
分辨率	10 cm^{-1}	10 cm^{-1}	10 cm^{-1}	10 cm^{-1}
激光波长	785 cm^{-1}	785 cm^{-1}	785 cm^{-1}	785 cm^{-1}
波数范围	175 ~ 3150 cm^{-1}	175 ~ 2800 cm^{-1}	250 ~ 2875 cm^{-1}	300 ~ 2000 cm^{-1}
检测器	CCD	CCD	CCD	CCD
采样方式	光纤采样头	直接采样头	直接采样头	直接采样头
重量 (kg)	3	3	1.8	0.5
响应时间 (s)	<40	<40	<30	<30
灵敏度 (%)	5	10	30	20

卓立汉光公司生产小型的光谱仪和光电元器件,供一些高校和研究所组建自己的拉曼光谱系统。目前,用于现场检测的便携式拉曼光谱仪都是成套由国外进口的,价格一般在几十万美元左右。随着执行多元化任务的需要,在巨大的市场需求牵引下,一些企业如同方威视、华泰诺安等公司,充分利用当代科技创新成果,吸取国外便携式拉曼光谱仪的设计、制造及经验,立足国内技术和加工资源,正在研制和发展具有自主知识产权的国产便携式拉曼光谱仪。

3 表面增强便携式拉曼光谱仪应用趋势

3.1 痕量检测

在诸多应用领域,检测灵敏度低成为常规拉曼光谱技术的重要缺陷。目前SERS(表面增强拉曼光谱)的超灵敏痕量分析特性吸引了军事专家的关注。近几年来探测和确认低浓度有毒有害物质成为拉曼光谱技术研究的前沿学科和发展方向,其在生化战剂、爆炸物痕量检测等方面取得了很大进展^[7]。

表面增强拉曼光谱技术将目标分析物质吸附在采用银、铜或金等材料制成的表面增强拉曼活性平面上,激发特定波长的光源引起表面吸收谱带或表面基质共振,使目标分析物质在作用区域内的拉曼光谱信号增强 $10^4 \sim 10^6$ 倍。作为检测分析物质分子结构信息的直接手段,通过选择特征指纹谱图,该技术可有效降低检测误报率。表面增强拉曼光谱仪可在水或空气中正常工作,传感器可持续承受宽温度范围的背景。而且表面增强拉曼光谱技术不需要样品预处理,通过谱库检索可在30秒内快速响应。该技术的环境适应性和多种分析能力使其充分满足了国土安全和防御要求。

利用表面增强拉曼技术已经探测到1ppb蒸汽状态的TNT,DNT和降解产物1,3-二硝基苯、4-氨基-2,6-二硝基苯。硝基在 820cm^{-1} 处的振动吸收和 1337cm^{-1} 处的拉伸吸收明显增强,这意味着

爆炸物的表面增强效应是通过硝基而不是芳香环结构^[8]。图2是利用表面增强拉曼探测器侦检地面炸药时检测到DNT的表面增强拉曼光谱。图3是安装光纤探头的表面增强拉曼探测器。

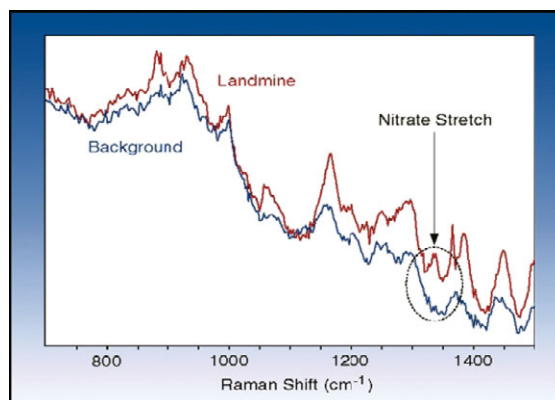


图2 DNT的表面增强拉曼光谱



图3 SERS探测器光纤探头

美国3D科技公司以研发SERS装置和器件为主,目前生产了一种“SE1000”型表面增强拉曼散射工具包。这种SERS装置可使得便携式拉曼光谱仪能够检测0.1ppm数量级的痕量样品。

3.2 化生一体

美国很多实验室已经利用拉曼光谱技术开展化学、生物及爆炸物的快速检测,图4是一些生物战剂的拉曼光谱。拉曼生物检测器安装于地面无人侦察车,如图5所示,它可实现远距离的土壤、水源和表

面污染物的检测^[9]。

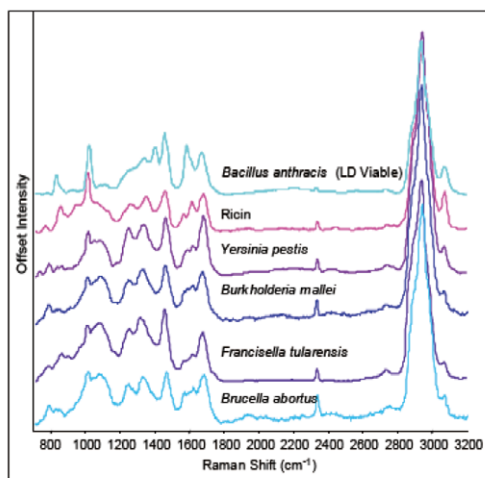


图4 生物战剂的拉曼光谱

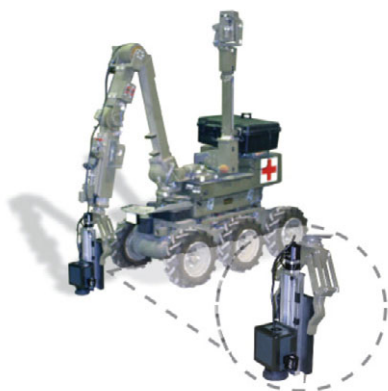


图5 携带拉曼生物检测器的地面无人侦察车

目前随着便携式拉曼光谱仪技术的发展,同时为满足痕量样品和生物样品的快速检测需求,SERS技术也日趋成熟,有的已经实现商品化。美国的GE公司为扩展便携式拉曼光谱仪 StreetLab Mobile 的应用领域,研发了金纳米核壳结构的 SERS 标记物,如图7所示,该仪器通过如图7所示的配套附件实现生物样品的快速检测^[10]。

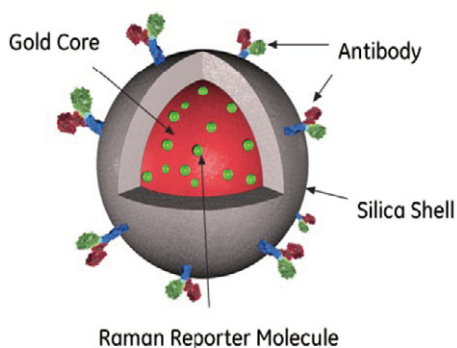


图6 SERS 金纳米核壳结构的示踪剂

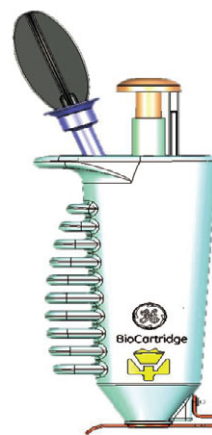


图7 StreetLab Mobile 的生物检测配件

3.3 水源监测

911 以后,美国政府意识到恐怖袭击升级的可能性。恐怖组织除将有毒有害物质释放到空气中之外,还会将其投放到饮用水中,因此加强了对突发事件尤其水源污染的现场快速检测技术研究。表面增强拉曼凭借超高检测灵敏度和对水的微弱散射独特优势,应用于饮用水中化生战剂的监测。

氰化物作为独立化合物是拉曼光谱分析的典型代表,在 2200cm^{-1} 波段处有一特征强吸收谱带。RTA 实验室利用便携式表面增强拉曼光谱仪(图8)可以检测到 1ppb 浓度氰化物^[11]。EIC 实验室设计的便携式表面增强拉曼光谱仪在采用商用光纤的基础上,将 SERS 基底固定在激光焦距内,利用金属套保护光纤的同时,也使得水样通过 SERS 基底,如图9所示。利用该仪器可以在 30s 内检测 50ppb 的芥子气模拟剂 2- 氯二乙硫醚,同时该仪器也能够检测水源中的毒素来确保饮用水的安全,对 T2 毒素的检测限为 1ppm ^[12]。

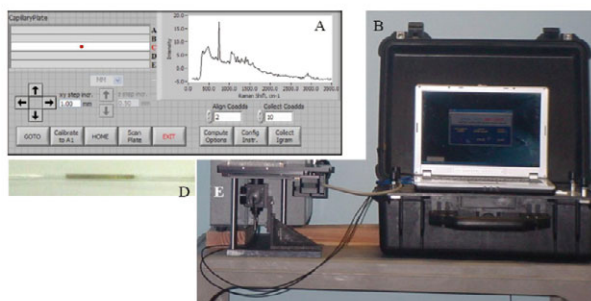


图8 RTA 实验室研制的便携式表面增强拉曼光谱仪

4 结论

拉曼光谱检测技术具有快速、简便、无损和直接检测样品等优点,在现场快速检测领域受到了青睐。



图9 EIC实验室设计的便携式表面增强拉曼光谱仪检测水样

随着拉曼散射表面增强技术的成功开发和应用,解决了常规拉曼光谱检测技术中灵敏度较低、荧光干扰较大的问题。由于制备高活性、均一稳定的SERS纳米衬底技术不断成熟和发展,便携式拉曼光谱仪必将结合表面增强拉曼光谱技术,最终实现生化现场快速痕量检测。

参考文献

- [1] 杨序纲,吴琪琳.拉曼光谱的分析与应用,国防工业出版社,2008,11,1-7
- [2] 孔福生.便携激光拉曼光谱法在环境应急监测中的应用前景,环境监测技术动态,2006,8,11-13
- [3] B.A. Eckenrode, E. G. Bartick, S.D. Harvey, M.E. Vucelick, B.W. Wright, and R.A. Huff, "Portable Raman Spectroscopy Systems for Field Analysis", Foren.

- Sci. Comm., 3(4), (2001)
- [4] Javier D. Santillán, Christopher D. Brown, Wayne Jalenak. Advanced in Raman Spectroscopy For Explosive Identification Aviation Security. Proc. of SPIE Vol. 6540, 65400P 1-8, (2007)
- [5] Ruchita S. Das, Y.K. Agrawal. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. Vibrational Spectroscopy. 57, 163- 176, (2011)
- [6] Emad L. Izake. Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy. Forensic Science International. 202, 1-8, (2010)
- [7] Jane F. Bertone Kellie L. Cordeiro, James M. A nano-engineered sensor to detect vibrational modes of warfare agents/explosives using surface-enhanced Raman scattering. Proc. of SPIE . Vol. 5403, 387-391, (2004)
- [8] Kevin M. Spencer, James M. Sylvia. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Homeland Defense. Proceedings of SPIE Vol. 5269, 1-8, (2004)
- [9] C W. Gardner*and P. J. Treado. Demonstration Of A Robot-based Raman Spectroscopy For The Identification Of CBE Threat Agent
- [10] Marie L. Lesaicherre, Tracy L. Paxsonb. Portable Raman instrument for rapid biological agent detection and Identification. Proc. of SPIE Vol. 7319, 73190C1-7, (2009)
- [11] Frank Inscore, Chetan Shende. Water Security: Continuous Monitoring of Water Distribution Systems for Chemical Agents by SERS. Proc. of SPIE Vol. 6540, 654009-1, (2007)
- [12] Kevin M. Spencer, James M. Sylvia. Surface-Enhanced Raman as a Water Monitor for Warfare Agents. Proceedings of SPIE, Vol. 4577, 158-165, (2002)

世界首例转基因低乳糖奶牛有望明年产奶

拉克斯是中国培育的世界首例转基因低乳糖奶牛,诞生于去年4月24日。她的诞生给世界患乳糖不耐症的消费群体带来福音。拉克斯是周欢敏和他的团队历时五年,利用体细胞克隆动物技术和转基因技术,成功研制诞生了含有乳糖分解酶基因的奶牛。

世界上约有30%到50%的亚洲人、非洲某些地区80%的人群、5%的欧洲人,因体内乳糖分解酶含量不足或缺少乳糖分解酶,不同程度地患有乳糖不耐症,不能饮用鲜奶或酸奶。而且人体内乳糖分解酶的含量随年龄增长逐渐下降,也限制了鲜奶的饮用。乳糖不耐症是由于乳中的乳糖在肠道内不能被消化吸收利用而发酵,导致腹胀、腹泻、腹痛等不适症状。

周欢敏说:“乳糖分解酶可以将乳糖分解为被任何人可以吸收的半乳糖和葡萄糖,还可以使半乳糖聚合成抗菌的低聚半乳糖。”这项研究成果,将满足世界乳糖不耐症患者的饮奶需求,以及乳糖分解酶工业生产需求。周欢敏透露,拉克斯还有一头来自一个细胞系姐妹,“长得一模一样,区别在,另一头牛的乳糖分解酶没有成功转入体内。这恰好为我们提供了对比分析的样本”。